



(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
25.06.1997 Patentblatt 1997/26

(51) Int. Cl.⁶: **C08L 69/00, C08L 51/04,**
C08L 25/12

(21) Anmeldenummer: **96119758.9**

(22) Anmeldetag: **10.12.1996**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **21.12.1995 DE 19547884**

(71) Anmelder: **BASF AKTIENGESELLSCHAFT**
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
 • **Weber, Martin, Dr.**
67487 Maikammer (DE)

• **Weiss, Robert, Dr.**
67281 Kirchheim (DE)
 • **Güntherberg, Norbert, Dr.**
67346 Speyer (DE)
 • **Massonne, Klemens, Dr.**
67368 Westheim (DE)
 • **Selbring, Joachim, Dr.**
67251 Freinsheim (DE)
 • **Zimmer, Guenther, Dr.**
55129 Mainz (DE)

(54) **Formmassen auf der Basis von Polycarbonaten**

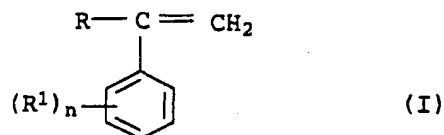
(57) Formmassen, enthaltend

A) 5 bis 97,9 Gew.-% mindestens eines Polycarbonates mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w) im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol,

B) 1 bis 93,9 Gew.-% mindestens eines Pfropfcopolymerisates,

C) 1 bis 93,9 Gew.-% mindestens eines Copolymerisates aus

c₁) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung der allgemeinen Formel I



D) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polyhydroxyethers aus mindestens einem aliphatischen oder aromatischen Diol mit Epihalogenhydrin,

E) 1 bis 25 Gew.-% mindestens einer halogenfreien Phosphorverbindung und

F) 0 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffe.

worin R ein Wasserstoffatom oder einen C₁- bis C₈-Alkylrest, R¹ einen C₁- bis C₈-Alkylrest und n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet, eines C₁- bis C₈-Alkylacrylates, eines C₁- bis C₈-Alkyl-C₁- bis C₈-alkylacrylates oder deren Mischungen und

c₂) Acrylnitril, C₁- bis C₈-Alkylacrylnitril oder deren Mischungen,

Beschreibung

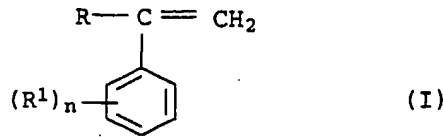
Die vorliegende Erfindung betrifft Formmassen, die

A) 5 bis 97,9 Gew.-% mindestens eines Polycarbonates mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w) im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol,

B) 1 bis 93,9 Gew.-% mindestens eines Pfcopolpolymerisates,

C) 1 bis 93,9 Gew.-% mindestens eines Copolymerisates aus

c_1) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung der allgemeinen Formel I



worin R ein Wasserstoffatom oder einen C_1 - bis C_8 -Alkylrest, R^1 einen C_1 - bis C_8 -Alkylrest und n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet, eines C_1 - bis C_8 -Alkylacrylates, eines C_1 - bis C_8 -Alkyl- C_1 - bis C_8 -alkylacrylates oder deren Mischungen und

c_2) Acrylnitril, C_1 - bis C_8 -Alkylacrylnitril oder deren Mischungen,

D) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polyhydroxyethers aus mindestens einem aliphatischen oder aromatischen Diol mit Epichlorhydrin,

E) 0 bis 25 Gew.-% mindestens einer halogenfreien Phosphorverbindung und

F) 0 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffe

enthalten. Darüberhinaus betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung dieser Formmassen zur Herstellung von Formkörpern, Folien oder Fasern sowie die Formkörper, Folien oder Fasern, die aus diesen Formmassen erhältlich sind. Ferner betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Polyhydroxyethern D als Hilfsstoff für Flammenschutzmittel auf der Basis halogenfreier Phosphorverbindungen sowie derartige Flammenschutzmittel.

Mischungen, die Polycarbonate, Pfcopolpolymerisate, insbesondere ABS oder ASA, sowie Copolymerisate auf der Basis von Styrol enthalten, werden für viele Anwendungen, beispielsweise im Automobilbereich oder im Haushalts- oder Sportsektor eingesetzt.

Derartige Formmassen sind für die Herstellung dünnwandiger Formteile oft nicht fließfähig genug, oder wenn hinreichend fließfähig, dann mangelt es ihnen an Wärmeformbeständigkeit. Gemäß EP-A 570 797 kann die Fließfähigkeit derartiger Formmassen verbessert werden ohne die Wärmeformbeständigkeit zu verschlechtern, wenn eine Mischung aus Polycarbonaten unterschiedlicher Viskosität eingesetzt wird. Die in der EP-A 570 797 beschriebenen Formmassen haben den Nachteil, daß sie bei tiefen Temperaturen meist nicht zäh genug sind.

Probleme bereitet ferner die Herstellung flammwidriger Formmassen. Als Flammenschutzmittel werden häufig Phosphorverbindungen in Mischung mit einem Hilfsstoff eingesetzt. Aus der EP-A- 538 950 ist als Flammenschutzmittel eine Mischung aus Novolak oder Polyphenylenether, Poly-p-hydroxystyrol und einer Phosphorverbindung zu entnehmen. Formkörper aus diesen Blends weisen jedoch schon bei geringer Stoßbeanspruchung Risse auf.

Bekannt war, daß Polyhydroxyether aus Bisphenol A und Epichlorhydrin mit ABS nicht mischbar und unverträglich sind. Erst wenn die Polyhydroxyether mit Styrol/Acrylnitril-Glycidylmethacrylat reagieren und ein Copolymer bilden, verfeinert sich die Morphologie der Blends und die mechanischen Eigenschaften verbessern sich (siehe Chen et al. J. Appl. Polym. Sci. 1994, 51, 955).

So wirken auch Polymere, die OH-Gruppen enthalten und mit Polyamiden reagieren, als Verträglichkeitsvermittler in Blends aus Polycarbonaten, Polyamiden, Pfcopolpolymerisaten und Copolymerisaten.

Werden OH-gruppenhaltige Polymere in Blends, die neben Polycarbonaten und Pfcopolpolymerisaten Copolymerie, die Anhydrid oder Imidgruppen aufweisen, eingesetzt, erhält man gemäß EP-A 483 917 Formmassen mit guter Wärmeformbeständigkeit und guter Schlagzähigkeit. Allerdings sind diese Formmassen für viele Anwendungen zu

spröde. Dies zeigt sich insbesondere bei Stoßbeanspruchung.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Formmassen auf der Basis von Polycarbonaten, Ppropfcopolymeren und Copolymeren zu entwickeln, die neben guten Wärmeformbeständigkeiten und guten Schlagzähigkeiten eine möglichst geringe Neigung zur Rißbildung bei Stoßbeanspruchung zeigen. Daneben sollten Formmassen zur Verfügung gestellt werden, die sich gut verarbeiten lassen und die flammwidrig sind.

Komponente A

Als Komponente A enthalten die Formmassen erfindungsgemäß von 5 bis 97,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis F, mindestens eines Polycarbonates mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) im Bereich von 10 000 bis 60 000 g/mol. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten von 7,5 bis 94,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis F, der Komponente A. Die Polycarbonate A sind in besonders bevorzugten erfindungsgemäßen Formmassen in Mengen von 10 bis 91,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis F, enthalten.

Geeignete Polycarbonate A sind an sich bekannt. Sie sind z.B. entsprechend den Verfahren der DE-B- 300 266 durch Grenzflächenpolykondensation oder gemäß dem Verfahren der DE-A-1 495 730 durch Umsetzung von Diphenylcarbonat mit Bisphenolen erhältlich. Bevorzugtes Bisphenol ist 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)propan, im allgemeinen - wie auch im folgenden - als Bisphenol A bezeichnet.

Anstelle von Bisphenol A können auch andere aromatische Dihydroxyverbindungen verwendet werden, insbesondere 2,2-Di(4-hydroxyphenyl)pentan, 2,6-Dihydroxynaphthalin, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfon, 4,4'-Dihydroxydiphenylether, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenylmethan, 1,1-Di-(4-hydroxyphenyl)ethan, 4,4'-Dihydroxydiphenyl oder Dihydroxydiphenylcycloalkane, bevorzugt Dihydroxydiphenylcyclohexane oder Dihydroxycyclopentane, insbesondere 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan sowie Mischungen der vorgenannten Dihydroxyverbindungen.

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche auf der Basis von Bisphenol A oder Bisphenol A zusammen mit bis zu 80 Mol-% der vorstehend genannten aromatischen Dihydroxyverbindungen.

Es können auch Copolycarbonate gemäß der US-A 3 737 409 verwendet werden; von besonderem Interesse sind dabei Copolycarbonate auf der Basis von Bisphenol A und Di-(3,5-dimethyl-dihydroxyphenyl)sulfon, die sich durch eine hohe Wärmeformbeständigkeit auszeichnen. Ferner ist es möglich, Mischungen unterschiedlicher Polycarbonate einzusetzen.

Die mittleren Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) der Polycarbonate A liegen erfindungsgemäß im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol. Bevorzugt liegen sie im Bereich von 15 000 bis 63 000, insbesondere im Bereich von 15 000 bis 60 000 g/mol. Dies bedeutet, daß die Polycarbonate A relative Lösungsviskositäten im Bereich von 1,1 bis 1,3, gemessen in 0,5 gew.-%iger Lösung in Dichlormethan bei 25°C bevorzugt von 1,15 bis 1,33 haben. Vorzugsweise unterscheiden sich die relativen Lösungsviskositäten der eingesetzten Polycarbonate um nicht mehr als 0,05, insbesondere nicht mehr als 0,04.

Erfindungsgemäß kann die Komponente A auch eine Mischung aus Polycarbonaten und Polycarbonaten aus Extrusionsabfällen sein, sofern deren Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w , bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) ebenfalls im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol liegt. Im allgemeinen unterscheiden sich die Polycarbonate aus Extrusionsabfällen von erstmals hergestellten Polycarbonaten durch ein geringfügig kleineres Molekulargewicht. Für den Unterschied der relativen Lösungsviskositäten beim Einsatz von Polycarbonaten und Polycarbonaten aus Extrusionsabfällen gilt jedoch das oben Gesagte.

Bevorzugte Mischungen enthalten von 5 bis 100, insbesondere von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf a_1 und a_2 , mindestens eines Polycarbonates (a_1) und von 0 bis 95, insbesondere von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf a_1 und a_2 , mindestens eines Polycarbonates aus Extrusionsabfällen (a_2).

Die Polycarbonate A können sowohl als Mahlgut als auch in granulierter Form eingesetzt werden.

Komponente B

In den erfindungsgemäßen Formmassen sind als weitere Komponente von 1 bis 93,9 Gew.-% Ppropfcopolymerisate B enthalten. Bevorzugte Formmassen enthalten von 2,5 bis 89,5, insbesondere von 3 bis 86,9 Gew.-% der Komponente B. Die Gewichtsprozentangaben beziehen sich dabei jeweils auf die Summe der Komponenten A bis F.

Im allgemeinen können verschiedenste Ppropfcopolymerisate verwendet werden, bevorzugt werden jedoch Ppropfcopolymerisate, deren Ppropfgrundlage b_1 aus einem kautschukelastischen Kern mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C, bevorzugt unter 0°C, insbesondere -10°C besteht.

Dies sind z.B. Naturkautschuk, Synthesekautschuk auf der Basis konjugierter Diene oder Elastomere auf der Basis von C₁- bis C₁₈-Alkylestern der Acrylsäure, die auch weitere Comonomere enthalten können.

Bevorzugt kommen als Pfropfgrundlage b_1 Polybutadien oder Copolymerisate aus Polybutadien und Styrol in Betracht.

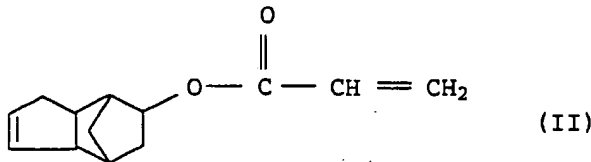
Weiterhin sind Pfropfgrundlagen b_1 bevorzugt, die aufgebaut sind aus

b_{11} 70 bis 99,9 Gew.-%, vorzugsweise von 90 bis 99 Gew.-% mindestens eines Alkylacrylates mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest, vorzugsweise n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, insbesondere n-Butylacrylat als alleiniges Alkylacrylat,

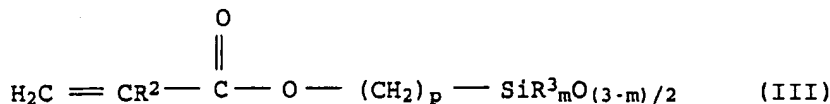
b_{12} 0 bis 30 Gew.-%, insbesondere von 20 bis 30 Gew.-% eines weiteren copolymerisierbaren monoethylenisch ungesättigten Monomeren, wie Butadien, Isopren, Styrol, Acrylnitril, Methylmethacrylat und/oder Vinylmethylether und

b_{13} 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 1 bis 4 Gew.-% eines copolymerisierbaren, polyfunktionellen, vorzugsweise bi- oder trifunktionellen, die Vernetzung bewirkenden Monomeren.

Als solche bi- oder polyfunktionellen Vernetzungsmonomeren b_{13} eignen sich Monomere, die vorzugsweise zwei, gegebenenfalls auch drei oder mehr, zur Copolymerisation befähigten ethylenische Doppelbindungen enthalten, die nicht in den 1,3-Stellungen konjugiert sind. Geeignete Vernetzungsmonomere sind beispielsweise Divinylbenzol, Diallylmaleat, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat oder Triallylisocyanat. Besonders bevorzugtes Vernetzungsmonomeres ist Dihydrodicyclopentadienylacrylat:

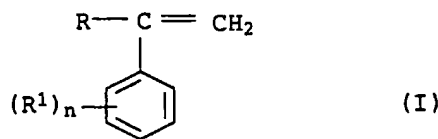


Ferner kommen Methacryloylalkyloxysilane der allgemeinen Formel III



worin R^2 Wasserstoff oder Methyl ist, R^3 C_1 - bis C_3 -Alkyl oder Phenyl bevorzugt Methyl bedeutet, m eine ganze Zahl von 0 bis 2 und p eine ganze Zahl von 1 bis 6, bevorzugt 1 bis 4 bedeutet, in Betracht.

Der Aufbau der Pfropfaufgabe b_2 kann einstufig oder mehrstufig sein. Im allgemeinen ist er ein- oder zweistufig. Bevorzugt wird die erste Pfropfaufgabe b_{21} aus vinylaromatischen Verbindungen der allgemeinen Formel I



hergestellt. Darin kann R Wasserstoff oder eine C_1 - bis C_8 -Alkylrest, bevorzugt C_1 - bis C_3 -Alkyl, insbesondere Methyl darstellen. Unabhängig von R bedeutet R^1 einen C_1 - bis C_8 -Alkylrest, worunter C_1 - bis C_3 -Alkyl bevorzugt ist. Besonders bevorzugt ist R^1 Methyl.

Die Variable n bedeutet eine ganze Zahl von 0 bis 3. Bevorzugt ist n entweder 0 oder 1. Ganz besonders bevorzugt ist b_{21} Styrol oder α -Methylstyrol.

Ferner kann die erste Pfropfaufgabe b_{21} auch aus einem C_1 - bis C_8 -Alkylacrylat, bevorzugt C_1 - bis C_4 -Alkylacrylat, insbesondere Methylacrylat, aufgebaut sein. Ebenso ist es möglich, daß b_{21} aus einem C_1 - bis C_8 -Alkyl- C_1 - bis C_8 -

alkylacrylat, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkyl-C₁- bis C₄-alkylacrylat, insbesondere Methylmethacrylat aufgebaut ist. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher Monomere verwendet werden.

Die zweite Pfropfaufgabe b₂₂ ist bevorzugt aus Acrylnitril, C₁- bis C₈-Alkylacrylnitril, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkylacrylnitril, insbesondere Methacrylnitril oder C₁- bis C₈-Alkyl-C₁- bis C₈-alkylacrylat aufgebaut. Unter den Alkyl-alkylacrylaten sind die C₁- bis C₄-Alkyl-C₁- bis C₄-alkylacrylate bevorzugt; darunter insbesondere Methylmethacrylat. Selbstverständlich können auch Mischungen unterschiedlicher Monomere zum Aufbau von b₂₂ eingesetzt werden.

Im allgemeinen sind die bevorzugten Pfropfcopolymerisate B aus 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage b₁ und 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe b₂ aufgebaut. Die bevorzugten Pfropfaufgaben setzen sich in der Regel aus 50 bis 95 Gew.-% b₂₁ und 5 bis 50 Gew.-% b₂₂ zusammen.

Ist die Pfropfgrundlage b₁ im wesentlichen aus Butadienpolymerisaten aufgebaut, spricht man von ABS-Kautschuken. Basiert die Pfropfgrundlage auf Acrylatpolymerisaten, nennt man die Pfropfcopolymerisate ASA-Kautschuke.

Die Herstellung der Pfropfcopolymerisate B ist entweder bekannt oder sie kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen. So kann die Pfropfcopolymerisation in Lösung, Suspension oder bevorzugt in Emulsion durchgeführt werden. Besonders bevorzugt erfolgt die Pfropfcopolymerisation in wässriger Emulsion.

Für die Herstellung in wässriger Emulsion können Emulgatoren wie Alkalisalze von Alkyl- oder Alkylarylsulfonsäuren, Alkylsulfate, Fettalkoholsulfonate, Salze höherer Fettsäuren mit 10 bis 30 C-Atomen oder Harzseifen verwendet werden. Vorzugsweise werden Natriumsalze von Alkylsulfonaten oder von Fettsäuren mit 10 bis 18 C-Atomen verwendet. Bevorzugt werden Emulgatoren in Mengen von 0,3 bis 5 Gew.-%, insbesondere von 1 bis 2 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der, die Pfropfcopolymerisate B aufbauenden, Monomeren, eingesetzt. Als Polymerisationsinitiatoren dienen insbesondere Persulfate, wie Kaliumperoxodisulfat; es sind jedoch auch Redoxsysteme geeignet, die niedrigere Polymerisationstemperaturen erlauben. Die Menge an Initiatoren (z.B. von 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung der Pfropfgrundlage b₁ verwendeten Monomeren) richtet sich in bekannter Weise nach dem gewünschten Molekulargewicht.

Als Polymerisationshilfsstoffe können Puffersubstanzen, durch welche pH-Werte von bevorzugt 6 bis 9 eingestellt werden, z.B. Natriumhydrogencarbonat oder Natriumpyrophosphat, sowie Molekulargewichtsregler, wie Mercaptane, Terpinole oder dimeres α -Methylstyrol verwendet werden. Die Molekulargewichtsregler werden im allgemeinen in Mengen bis zu 3 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der für die Herstellung der Pfropfgrundlage b₁ verwendeten Monomeren, eingesetzt.

Für die Herstellung der Pfropfgrundlage b₁ wird im allgemeinen zunächst ein vernetzter Saatlatex erzeugt. Im allgemeinen hat der Saatlatex eine mittlere Teilchengröße d₅₀ von 20 bis 150 nm, bevorzugt von 50 bis 100 nm. Anschließend wird der Saatlatex mit weiteren Monomeren, Vernetzern, Emulgatoren, Polymerisationshilfsstoffen und Initiatoren zu der Pfropfgrundlage b₁ umgesetzt.

Es ist vorteilhaft, die Pfropfcopolymerisation der die Pfropfaufgabe b₂ bildenden Monomeren auf die Pfropfgrundlage b₁ wiederum in wässriger Emulsion durchzuführen.

In der Regel wird die Herstellung der Pfropfaufgabe b₂ im gleichen System wie die Polymerisation der Pfropfgrundlage b₁ vorgenommen, wobei weiterer Emulgator und Initiator zugegeben werden kann. Diese können zwar, brauchen aber nicht mit den zur Herstellung von b₁ verwendeten Emulgatoren bzw. Initiatoren identisch sein. Emulgator, Initiator und Polymerisationshilfsstoffe können jeweils allein oder in Mischung zusammen mit der Emulsion der Pfropfgrundlage b₁ vorgelegt werden. Sie können aber auch allein oder in Mischung zusammen mit den für die Pfropfaufgaben verwendeten Monomeren zur Emulsion von b₁ zugegeben werden.

Die Pfropfung der Pfropfgrundlage mit den die jeweiligen Pfropfaufgaben bildenden Monomeren kann, wie bereits erwähnt, einstufig oder mehrstufig durchgeführt werden. So können die Monomeren der jeweiligen Pfropfaufgabe auf einmal, absatzweise in mehreren Stufen oder kontinuierlich zur Pfropfgrundlage bzw. dem Produkt aus Pfropfgrundlage und vorhergehender Pfropfaufgabe zugegeben werden.

Die Pfropfcopolymerisate B haben in der Regel Teilchendurchmesser im Bereich von 50 bis 700 nm, bevorzugt im Bereich von 200 bis 500 nm. Unter Teilchendurchmesser wird der d₅₀-Wert der integralen Massenverteilung verstanden.

Es können auch Mischungen von Pfropfcopolymerisaten unterschiedlicher Teilchengröße als Komponente B verwendet werden. In einer bevorzugten Ausführungsform wird eine Mischung aus zwei Pfropfcopolymerisaten mit Teilchendurchmessern (d₅₀-Wert der integralen Massenverteilung) von 50 bis 180 nm und 200 bis 700 nm im Gewichtsverhältnis von 70:30 bis 30:70 eingesetzt.

Der chemische Aufbau der beiden Pfropfcopolymerisate dieser Ausführungsform ist vorzugsweise gleich, obwohl die Pfropfaufgabe des grobteiligen Pfropfcopolymerisates bevorzugt zweistufig aufgebaut ist.

55 Komponente C

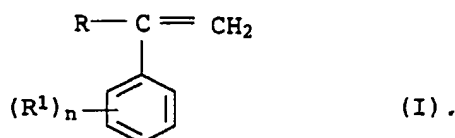
Als Komponente C enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen von 1 bis 93,9, bevorzugt von 2,5 bis 89,5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis F, mindestens eines Copolymerisates.

Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten von 3 bis 86,9 Gew.-%, bezogen auf die Summe

der Komponenten A bis F, an Komponente C.

Gemäß der Erfindung sind die Copolymerisate C aufgebaut aus mindestens einer vinylaromatischen Verbindung, mindestens einem Alkylacrylat oder Alkylalkylacrylat oder deren Mischungen (Komponente c₁).

Die vinylaromatische Verbindung hat die allgemeine Formel I



Darin bedeutet der Rest R ein Wasserstoffatom oder einen C₁- bis C₈-Alkylrest, worunter C₁- bis C₄-Alkyl bevorzugt ist. Besonders bevorzugt ist R ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe. Unabhängig von R bedeutet R¹ einen C₁- bis C₈-Alkylrest, bevorzugt einen C₁- bis C₄-Alkylrest, insbesondere Methyl. Die Variable n ist eine ganze Zahl von Null bis 3. Bevorzugt ist n 0 oder 1. Die Alkylacrylate haben erfindungsgemäß einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, bevorzugt 1 bis 4 C-Atomen. Besonders bevorzugt wird Methylacrylat eingesetzt. Die als Komponente c₁ geeigneten Alkylalkylacrylate sind C₁- bis C₈-Alkyl-C₁- bis C₈-alkylacrylat. Besonders bevorzugt wird Methylmethacrylat eingesetzt.

Die, die Komponente C aufbauenden, Comonomeren c₂ sind Acrylnitril oder C₁- bis C₈-Alkylacrylnitril, bevorzugt C₁- bis C₄-Alkylacrylnitril oder deren Mischungen. Bevorzugte Comonomeren c₂ sind Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

Bevorzugt ist die Komponente C aufgebaut aus 50 bis 95 Gew.-%, insbesondere 60 bis 80 Gew.-% c₁ und entsprechend 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 20 bis 40 Gew.-% c₂.

Besonders bevorzugte Copolymerisate C sind solche aus Styrol mit Acrylnitril, aus Styrol mit Acrylnitril und Methylacrylat, aus α-Methylstyrol mit Acrylnitril oder aus α-Methylstyrol mit Acrylnitril und Methylmethacrylat. Es können auch mehrere unterschiedliche Copolymerisate C gleichzeitig eingesetzt werden.

Die Copolymerisate C sind ansich bekannt oder lassen sich nach ansich bekannten Methoden herstellen. Sie lassen sich z.B. durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation herstellen. Solche Copolymerisate entstehen auch häufig als Nebenprodukte bei der Pfropfcopolymerisation zur Herstellung der Komponente B, besonders dann, wenn große Mengen Monomere auf kleine Mengen Kautschuk gepfropft werden.

Die Copolymerisate C weisen Viskositätszahlen im Bereich von 40 bis 160 auf. Dies entspricht mittleren Molekulargewichten M_w (Gewichtsmittelwert) im Bereich von 40 000 bis 2 000 000 g/mol.

Komponente D

Als Komponente D enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen von 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polyhydroxyethers aus mindestens einem aliphatischen oder aromatischen Diol und Epihalogenhydrin. Bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten bis zu 8 Gew.-% der Komponente D. Besonders bevorzugt ist die Komponente D in Mengen von 0,05 bis 5, insbesondere von 0,1 bis 3 Gew.-%, in den erfindungsgemäßen Formmassen enthalten. Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten die Komponente D in Mengen von 1 Gew.-% oder darunter, beispielsweise in Mengen von 0,1 bis 0,9 Gew.-%. Die vorgenannten Gewichtsprozentangaben beziehen sich jeweils auf die Summe der Komponenten A bis F.

Die Polyhydroxyether, die als Komponente D eingesetzt werden können, sind Kondensationsprodukte aus aliphatischen oder aromatischen Diolen mit Epihalogenhydrin. Bei den aliphatischen Diolen sind Diole mit 2 bis 10 C-Atomen, beispielsweise 1,2-Propandiol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 2,4-Pentandiol, 1,5-Pentandiol, 1,2-Hexandiol, 1,5-Hexandiol oder 1,6-Hexandiol bevorzugt. Unter den aromatischen Diolen sind Bisphenole besonders geeignet.

Besonders bevorzugt wird Bisphenol A (2,2-Di-(4-hydroxyphenyl)propan) verwendet. Anstelle von Bisphenol A können aber auch beispielsweise die zur Herstellung von Polycarbonaten geeigneten und unter A genannten Bisphenole eingesetzt werden. Als Epihalogenhydrin wird insbesondere Epichlorhydrin verwendet. Besonders bevorzugt sind Polyhydroxyether aus Bisphenol A und Epichlorhydrin. Daneben zählen Polyhydroxyether auf der Basis von Bisphenol S (Di-4,4'-hydroxyphenylsulfon) zu den besonders bevorzugten Komponenten D.

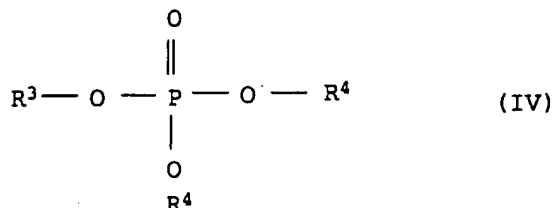
Die Polyhydroxyether haben im allgemeinen mittlere Molekulargewichte (Gewichtsmittelwert M_w bestimmt mittels Gelpermeationschromatographie in Tetrahydrofuran gegen Polystyrolstandards) im Bereich von 10 000 bis 150 000, bevorzugt von 15 000 bis 120 000 g/mol.

Die Polyhydroxyether D sind ansich bekannt oder nach bekannten Verfahren erhältlich.

Komponente E

Die als Komponente E einsetzbaren halogenfreien Phosphorverbindungen sind in den erfindungsgemäßen Formmassen in Mengen von 0 bis 25, bevorzugt von 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Summe der Komponenten A bis F enthalten. Besonders bevorzugte erfindungsgemäße Formmassen enthalten von 2 bis 15 Gew.-% mindestens einer halogenfreien Phosphorverbindung.

Im allgemeinen können unterschiedlichste halogenfreie Phosphorverbindungen eingesetzt werden. Bevorzugt werden Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel IV



in der R^3 , R^4 und R^5 unabhängig voneinander halogenfreie C_1 - bis C_8 -Alkylgruppen oder halogenfreie C_6 - bis C_{20} -Arylgruppen, die ein- bis zweifach durch C_1 - bis C_4 -Alkylgruppen substituiert sein können, bedeuten.

Bevorzugt sind Verbindungen, in denen mindestens zwei der Reste R^3 , R^4 und R^5 gleich sind. Die Verwendung von aromatischen Phosphaten, insbesondere von Phosphaten der allgemeinen Formel II, in denen die Reste für Phenyl- und Kresylgruppen, die ihrerseits auch ein- bis zweifach, vorzugsweise durch Methyl-, Ethyl- oder Isopropylgruppen substituiert sein können, stehen, ist bevorzugt.

Als besonders geeignete Phosphorverbindungen der allgemeinen Formel II lassen sich beispielsweise Tri-(2,6-dimethylphenyl)-phosphat, Triphenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenyl-2-ethyl-kresylphosphat, Diphenyl-kresylphosphat und Tri-(isopropylphenyl)-phosphat nennen.

Es können auch Mischungen der obengenannten Phosphate mit beispielsweise Triphenylphosphinoxid oder Tri-(2,6-dimethylphenyl)-phosphinoxid eingesetzt werden.

Weiterhin sind Phosphate wie Phosphorsäure-bis-phenyl-(4-phenylphenyl)-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(4-phenylphenyl)-ester, Phosphorsäure-tris-(4-phenylphenyl)-ester, Phosphorsäure-bis-phenyl-(benzylphenyl)-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-(benzylphenyl)-ester, Phosphorsäure-tris-(benzylphenyl)-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis[1-phenylethyl]-phenyl-ester, Phosphorsäure-phenyl-bis-[1-methyl-1-phenylethyl]-phenyl-ester und Phosphorsäure-phenyl-bis[4-(1-phenylethyl)-2,6-dimethylphenyl]-ester geeignet.

Daneben seien Resorcinoldiphosphat, höhere Oligomere von Resorcinoldiphosphat, Hydrochinondiphosphat und dessen Oligomere als Beispiele geeigneter halogenfreier Phosphorverbindungen genannt.

Komponente F

Als Komponente F können die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen von 0 bis 50 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 45 Gew.-% faser- oder teilchenförmige Füllstoffe oder deren Mischungen enthalten. Dabei handelt es sich vorzugsweise um kommerziell erhältliche Produkte. Verarbeitungshilfsmittel und Stabilisatoren wie UV-Stabilisatoren, Schmiermittel, Phosphorstabilisatoren und Antistatika werden üblicherweise in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% verwendet, Verstärkungsmittel wie Kohlenstoffasern oder Glasfasern hingegen von 5 bis 40 Gew.-%.

Besonders bevorzugt als Komponente F sind Kohlenstoffasern und insbesondere Glasfasern.

Die verwendeten Glasfasern können aus E-, A- oder C-Glas sein und sind vorzugsweise mit einer Schlichte und einem Haftvermittler ausgerüstet. Ihr Durchmesser liegt im allgemeinen zwischen 6 und 20 μm . Es können sowohl Endlosfasern (rovings) als auch Schnittglasfasern mit einer Länge von 1 bis 10 mm, vorzugsweise 3 bis 6 mm, eingesetzt werden.

Weiterhin können Füll- oder Verstärkungsmittel, wie Glaskugeln, Mineralfasern, Whisker, Aluminiumoxidfasern, Glimmer, Quarzmehl und Wollastonit zugesetzt werden.

Außerdem seien Metallflocken (z.B. Aluminiumflocken der Fa. Transmet Corp.), Metallpulver, Metallfasern, metallbeschichtete Füllstoffe (z.B. nickelbeschichtete Glasfasern) sowie andere Zuschlagsstoffe, die elektromagnetische Wellen abschirmen, genannt. Insbesondere kommen Al-Flocken (K 102 der Fa. Transmet) für EMI-Zwecke (electromagnetic interference) in Betracht; ferner Abmischungen dieser Masse mit zusätzlichen Kohlenstoffasern, Leitfähigkeitsruß oder nickelbeschichteten C-Fasern.

Die erfindungsgemäßen Formmassen können ferner weitere Zusatzstoffe enthalten, die für Polycarbonate, SAN-Polymerisate und Ppropmischpolymerisate auf Basis von ASA oder ABS oder deren Mischungen typisch und

gebräuchlich sind. Als solche Zusatzstoffe seien beispielsweise genannt: Farbstoffe, Pigmente, Antistatika, Antioxidantien und insbesondere Schmiermittel, die für die Weiterverarbeitung der Formmasse, z.B. bei der Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen erforderlich sind. Zu typischen Zusatzstoffen zählen auch Antitropfmittel, worunter insbesondere Teflon, das bevorzugt dispergiert in Wasser eingesetzt wird, zu nennen ist.

5 Die Herstellung der erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen erfolgt durch Mischen der Komponenten. Es kann vorteilhaft sein, einzelne Komponenten vorzumischen. Auch das Mischen der Komponenten in Lösung und Entfernen der Lösungsmittel ist möglich.

Geeignete organische Lösungsmittel für die Komponenten A bis E und die löslichen Zusatzstoffe der Gruppe F sind beispielsweise Chlorbenzol, Gemische aus Chlorbenzol und Methylenchlorid oder Gemische aus Chlorbenzol und aromatischen Kohlenwasserstoffen, z.B. Toluol.

Das Eindampfen der Lösungsmittelgemische kann beispielsweise in Eindampfextrudern erfolgen.

Das Mischen der z.B. trockenen Komponenten A, B, C, D, E und gegebenenfalls F kann nach allen bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise geschieht jedoch das Mischen der Komponenten A, B, C, D, E und gegebenenfalls F bei Temperaturen von 200 bis 320°C durch gemeinsames Extrudieren, Kneten oder Verwalzen der Komponenten, wobei die Komponenten notwendigenfalls zuvor aus der bei der Polymerisation erhaltenen Lösung oder aus der wäßrigen Dispersion isoliert worden sind.

Als Mischaggregate sind beispielsweise übliche Taumel- oder Rührwerksmischer zu nennen.

Geeignete Aggregate für die Schmelzcompoundierung sind beispielsweise diskontinuierlich arbeitende, beheizte Innenknetter mit oder ohne Stempel, kontinuierlich arbeitende Innenknetter, Schneckenknetter mit axial oszillierenden Schnecken. Zweiwellenextruder sowie Mischwalzwerke mit beheizten Walzen.

Für die Schmelzextrusion sind beispielsweise Ein- oder Zweiwellenextruder besonders geeignet.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können nach den bekannten Verfahren der Thermoplastverarbeitung bearbeitet werden, also z.B. durch Extrudieren, Spritzgießen, Kalandrieren, Hohlkörperblasen, Pressen oder Sintern.

25 Die erfindungsgemäßen Formmassen sind thermoplastisch verarbeitbar. Sie zeichnen sich durch ihre guten Kerbschlagzähigkeiten bei tiefen Temperaturen aus. Außerdem neigen sie nur bei großen Stoßbeanspruchungen zur Bildung von Rissen. Darüberhinaus sind die erfindungsgemäßen Formmassen hinreichend fließfähig, um schnelle Zykluszeiten bei der Herstellung von Formteilen zu gewährleisten. Insbesondere zeichnen sich die erfindungsgemäßen Formmassen durch ihre Flammresistenz aus.

30 Beispiele

Anwendungstechnische Prüfungen

35 Die Teilchengrößen (Gewichtsmittelwerte d_{50}) wurden mittels einer analytischen Ultrazentrifuge entsprechend der in W. Scholtan, H. Lange, Kolloid-Z. und Z.-Polymere 250 (1972) Seiten 782 bis 796 beschriebenen Methode bestimmt.

Die Ultrazentrifugennmessung liefert die integrale Massenverteilung des Teilchendurchmessers einer Probe. Hieraus läßt sich entnehmen, wieviel Gewichtsprozent der Teilchen einen Durchmesser gleich oder kleiner einer bestimmten Größe haben. Der mittlere Teilchendurchmesser, der auch als d_{50} -Wert der integralen Masseverteilung bezeichnet wird, ist dabei als der Wert definiert, bei dem 50 Gew.-% der Teilchen einen kleineren und 50 Gew.-% der Teilchen einen größeren Durchmesser als der d_{50} -Wert aufweisen. Zur Charakterisierung der Breite der Teilchengrößenverteilung der Kautschukteilchen werden neben dem d_{50} -Wert (mittlerer Teilchendurchmesser) die sich aus der integralen Massenverteilung ergebenden d_{10} - und d_{90} -Werte herangezogen. Der d_{10} - bzw. d_{90} -Wert der integralen Massenverteilung ist dabei entsprechend dem d_{50} -Wert definiert mit dem Unterschied, daß sie auf 10 bzw. 90 Gew.-% der Teilchen bezogen sind. Der Quotient $Q = (d_{90} - d_{10})/d_{50}$ stellt ein Maß für die Verteilungsbreite der Teilchengröße dar.

45 Die Herstellung der Probekörper erfolgte bei einer Massetemperatur von 260°C und einer Werkzeugtemperatur von 80°C.

Ein Maß für die Beständigkeit gegen Rißbildung bei Stoßbeanspruchung ist die Schädigungsarbeit W_g . Hierzu wurden gemäß DIN 53 443 Rundschreiben (60x2 mm) dem Durchstoßversuch ausgesetzt. Diese Stoßversuche wurden bei 23°C durchgeführt.

Die Wärmeformbeständigkeit der Proben wurde mittels der Vicat-Erweichungstemperatur ermittelt. Die Vicat-Erweichungstemperatur wurde nach DIN 53 460, mit einer Kraft von 49,05 N und einer Temperatursteigerung von 50 K je Stunde, an Normkleinstäben ermittelt.

Die Fließfähigkeit der Formmassen wurde nach DIN 53 735 bei einer Temperatur von 260°C und 5 kg Belastung bestimmt.

55 Die Kerbschlagzähigkeiten (a_k [kJ/m²]) wurden bei den angegebenen Temperaturen gemäß ISO 179/1eA an gespritzten und anschließend gefrästen (A-Kerbe) Iso-Stäben gemessen.

Die Schlagzähigkeiten (a_n [kJ/m²]) wurden nach ISO 179/1eU (bei -40°C an gespritzten Normalkleinstäben gemessen. Angegeben ist jeweils der Mittelwert aus der Prüfung von 10 Proben je Probenreihe.

Die Prüfung der Flammwidrigkeit erfolgte im vertikalen Brandtest nach den Vorschriften der Underwriter Laboratories (UL 94). Die Prüfung wurde an jeweils 5 Proben der Abmessungen 127 mm x 12,7 mm x 1,7 mm durchgeführt. Jeder Probekörper wurde je zweimal einer offenen Flamme ausgesetzt, bei allen Proben wurde die Nachbrenndauer bei jeder Beflammung gemessen. Als Gesamtbrandzeit (t_{ges}) wurde die Summe der Nachbrenndauer dieser insgesamt 10 Beflammungen bezeichnet.

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

A1:

Ein handelsübliches Polycarbonat auf der Basis von Bisphenol A und einer relativen Lösungsviskosität von $\eta_{rel} = 1,3$ ml/g (Viskositätszahl VZ = 61 ml/g), gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dichlormethan bei 23°C.

A2:

Polycarbonat-Recyclat aus der Plattenextrusion, erhalten durch Mahlen von Randabschnitten und anschließend dem Granulieren, charakterisiert durch eine relative Lösungsviskosität $\eta_{rel} = 1,31$ ml/g (VZ = 62,5 ml/g), gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dichlormethan bei 23°C.

B1:

Ein feinteiliges Pffropfcopolymerisat, hergestellt aus:

β_1) 16 g n-Butylacrylat und 0,4 g Tricyclodecenyacrylat, die in 150 g Wasser unter Zusatz von 1 g des Natriumsalzes einer C_{12} - C_{18} -Paraffinsulfonsäure, 0,3 g Kaliumpersulfat, 0,3 g Natriumhydrogencarbonat und 0,15 g Natriumpyrophosphat unter Rühren auf 60°C erwärmt wurden. Nach dem Anspringen der Polymerisationsreaktion wurden innerhalb von 3 Stunden eine Mischung aus 82 g n-Butylacrylat und 1,6 g Tricyclodecenyacrylat zugegeben. Nach Beendigung der Monomerzugabe wurde noch eine Stunde gerührt. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, die mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) wurde zu 76 nm ermittelt und die Teilchengrößenverteilung war eng (Quotient $Q = 0,29$).

β_2) 150 g des nach β_1) erhaltenen Polybutylacrylat-Latex wurden mit 40 g einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril (Gewichtsverhältnis 75:25) und 60 g Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 4 Stunden auf 65°C erhitzt. Nach Beendigung der Pffropfmischpolymerisation wurde das Polymerisationsprodukt mittels Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion gefällt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pffropfgrad des Pffropfcopolymerisats betrug 35 %, die mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) 91 nm.

B2:

Ein grobteiliges Pffropfcopolymerisat, hergestellt aus:

β_3) Zu einer Vorlage aus 1,5 g des nach β_1) hergestellten Latex wurden nach Zugabe von 50 g Wasser und 0,1 g Kaliumpersulfat im Verlauf von 3 Stunden einerseits eine Mischung aus 49 g n-Butylacrylat und 1 g Tricyclodecenyacrylat und andererseits eine Lösung von 0,5 g des Natriumsalzes einer C_{12} - C_{18} -Paraffinsulfonsäure in 25 g Wasser bei 60°C zugegeben. Anschließend wurde 2 Stunden nachpolymerisiert. Der erhaltene Latex des vernetzten Butylacrylat-Polymerisats hatte einen Feststoffgehalt von 40 %. Die mittlere Teilchengröße (d_{50} -Wert) wurde zu 430 nm ermittelt, die Teilchengrößenverteilung war eng ($Q = 0,1$).

β_4) 150 g des nach β_3) hergestellten Latex wurden mit 20 g Styrol und 60 g Wasser gemischt und unter Rühren nach Zusatz von weiteren 0,03 g Kaliumpersulfat und 0,05 g Lauroylperoxid 3 Stunden auf 65°C erhitzt. Die bei dieser Pffropfmischpolymerisation erhaltene Dispersion wurde dann mit 20 g eines Gemisches aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 75:25 weitere 4 Stunden polymerisiert. Das Reaktionsprodukt wurde dann mittels einer Calciumchloridlösung bei 95°C aus der Dispersion ausgefällt, abgetrennt, mit Wasser gewaschen und im warmen Luftstrom getrocknet. Der Pffropfgrad des Pffropfcopolymerisats wurde zu 35 % ermittelt; die mittlere Teilchengröße der Latexteilchen (d_{50} -Wert) betrug 510 nm.

B3:

Pffropfcopolymerisat auf Polybutadienbasis

Ein Pffropfcopolymerisat, hergestellt durch Polymerisation von 60 g Butadien in Gegenwart einer Lösung von 0,6 g t-Dodecylmercaptan, 0,7 g C_{14} -Na-Alkylsulfonat als Emulgator, 0,2 g Kaliumperoxiddisulfat und 0,2 g Natriumpyrophosphat in 80 g Wasser bei 65°C. Nach Beendigung der Reaktion wurde der Polymerisationsautoklav entspannt. Der Umsatz betrug 98 %.

Es wurde ein Polybutadienlatex erhalten, dessen mittlere Teilchengröße bei 100 nm lag. Dieser wurde durch

Zusatz von 25 g einer Emulsion aus einem Copolymeren aus 96 g Ethylacrylat und 4 g Methacrylsäureamid mit einem Feststoffgehalt von 10 Gewichtsteilen agglomeriert, wobei ein Polybutadienlatex mit einer mittleren Teilchengröße von 350 nm entstand. Nach dem Zusatz von 40 g Wasser, 0,4 g Na-C₁₄-Alkylsulfonat und 0,2 Teilen Kaliumperoxodisulfat wurden 40 g einer Mischung aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis von 70:30 innerhalb von 4 Stunden zugeführt. Die Polymerisation erfolgte unter Rühren des Ansatzes bei 75°C. Der Umsatz bezogen auf Styrol-Acrylnitril war praktisch quantitativ. Die erhaltene Pfropfkautschukdispersion wurde mittels Calciumchloridlösung gefällt und das abgetrennte Pfropfcopolymerisat mit destilliertem Wasser gewaschen.

C1:

Ein Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 75:25 mit einer Viskositätszahl von 82 ml/g (gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid bei 23°C), hergestellt durch kontinuierliche Lösungspolymerisation nach einem Verfahren wie es beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Vieweg-Daumiller, Band V (Polystyrol), Carl-Hanser-Verlag, München 1969, Seite 124, Zeilen 12ff, beschrieben ist.

C2:

Ein Copolymerisat aus Styrol und Acrylnitril im Gew.-Verhältnis 80:20 mit einer Viskositätszahl von 83 ml/g (gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in Dimethylformamid bei 23°C), hergestellt durch kontinuierliche Lösungspolymerisation nach einem Verfahren wie es beispielsweise im Kunststoff-Handbuch, Vieweg-Daumiller, Band V (Polystyrol), Carl-Hanser-Verlag, München 1969, Seite 124, Zeilen 12ff, beschrieben ist.

D1:

Ein Kondensationsprodukt aus Bisphenol A und Epichlorhydrin mit einer relativen Viskosität von 1,13, gemessen an einer 0,5 gew.-%igen Lösung in CH₂Cl₂ bei 25°C (z.B. Phenoxy[®] der Firma Union Carbide).

E1:

Triphenylphosphat

E2:

Resorcinoldiphenylphosphat

F1:

Ein hochmolekularer Mehrkomponentenester auf Fettsäurebasis mit einer Viskosität von 110 bis 150 mPa.s (bei 80°C) als Schmiermittel (z.B. Loxiol[®] G 70 S der Firma Henkel).

Herstellung der Formmassen

Die Komponenten A bis F wurden auf einem Zweiwellenextruder (ZSK 30 der Fa. Werner & Pfleiderer) bei 250 bis 280°C gemischt, als Strang ausgetragen, gekühlt und granuliert.

Das getrocknete Granulat wurde bei 250 bis 280°C zu Rundscheiben, Normkleinstäben, ISO-Prüfkörpern sowie Flachstäben für die UL-94 Prüfung verarbeitet.

Die Zusammensetzungen und Eigenschaften der Formmassen sind den Tabellen zu entnehmen.

Tabelle 1

Formmassen, die ein Polycarbonat und ein feinteiliges Pfropfcopolymerisat enthalten			
Formmasse Nr.	V1	1	2
Komponente [Gew.-%]			
A1	64,3	63,6	62,1
B1	8	7,9	7,7
C1	16	15,8	15,5
D1	-	1	3
E1	11	11	11
F1	0,3	0,3	0,3
F2	0,4	0,4	0,4
Eigenschaften			
a_k [kJ/m ²]	11	13	13
a_n (-40°C) [kJ/m ²]	274	310	334
Ws [Nm]	42	45	46
MVJ [ml/10']	39	43	45
t_{ges} [s]	46	39	31
V: Vergleichsversuche			

Tabelle 2

Formmassen, die ein Polycarbonat und Pfropfcopolymerisat unterschiedlicher Teilchengröße enthalten										
Formmasse Nr.	V2	3	4	V3	5	V4	6	7	V5	8
Komponente [Gew.-%]										
A1	60	59,4	58,2	64,3	62,1	75,3	75,3	75,3	75,3	72,9
B1	10	9,9	9,7	4	3,85	4,4	4,4	4,4	4	3,9
B2	10	9,9	9,7	4	3,85	4,4	4,4	4,4	4	3,9
C1	19,5	19,3	18,9	16	15,5	4,4	3,4	3	10	9,6
D1	-	1	3	-	3	-	1	3	-	3
E1	-	-	-	-	-	10,9	10,9	10,9	-	-
E2	-	-	-	11	11	-	-	-	6	6
F1	0,5	0,5	0,5	0,3	0,3	0,24	0,24	0,24	0,3	0,3
F2	-	-	-	0,4	0,4	0,36	0,36	0,36	0,4	0,4
Eigenschaften										
a_k [kJ/m ²]	30	31	31	10	12	8,2	9,7	8,9	39	41
a_n (-40°C) [kJ/m ²]	280	294	305	275	300	295	310	315	280	310
Vicat B [°C]	115	118	122	n.g.	n.g.	93	96	98	n.g.	n.g.
W_s [Nm]	57	56	59	39	45	47	45	46	43	45
MVI [ml/10]	13	13	12,2	41	47	47	47	46	22	25
t_{ges} [s]	n.g.	n.g.	n.g.	56	35	n.g.	n.g.	n.g.	111	67
V: Vergleichsversuch n.g.: nicht gemessen										

Tabelle 3

Formmassen, die ein Polycarbonat und Pffropfcopolymerisat B3 enthalten					
Formmasse Nr.	V6	9	V7	10	11
Komponente [Gew.-%]					
A1	65	65	64,8	64,0	61,9
B3	17,5	17,5	8	7,9	7,6
C1	17	14	14	13,9	13,3
D1	-	3	-	1	4
E1	-	-	-	-	-
E2	-	-	12,5	12,5	12,5
F1	0,5	0,5	0,3	0,3	0,3
F2	-	-	0,4	0,4	0,4
Eigenschaften					
α_k [kJ/m ²]	34	33	15	18	19
W_b [Nm]	56	55	43	45	45
Vicat B [°C]	116	120	n.g.	n.g.	n.g.
MVJ [ml/10']	11,0	11,2	34	36	40
t_{ges} [s]	n.g.	n.g.	110	90	69
V: Vergleichsversuch					

Tabelle 4

Formmassen, die ein Polycarbonat aus Extrusionsabfällen enthalten		
Formmasse Nr.	V8	12
Komponente [Gew.-%]		
A1	48	48
A2	12	11,4
B1	10	9,9
B2	10	9,9
C1	19,5	19,3
D1	-	1
F1	0,5	0,5
Eigenschaften		
a_k [kJ/m ²]	59	62
a_n (-40°C) [kJ/m ²]	295	311
W_s [Nm]	65	61
Vicat B [°C]	120	121
MVJ [ml/10]	11	12
V: Vergleichsversuch		

Patentansprüche

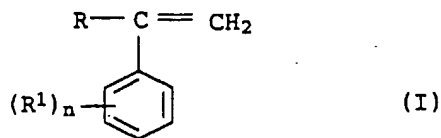
1. Formmassen, enthaltend

A) 5 bis 97,9 Gew.-% mindestens eines Polycarbonates mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w) im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol,

B) 1 bis 93,9 Gew.-% mindestens eines Pfcopolpolymerisates,

C) 1 bis 93,9 Gew.-% mindestens eines Copolymerisates aus

c₁) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung der allgemeinen Formel I



worin R ein Wasserstoffatom oder einen C₁- bis C₈-Alkylrest, R¹ einen C₁- bis C₈-Alkylrest und n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet, eines C₁- bis C₈-Alkylacrylates, eines C₁- bis C₈-Alkyl-C₁- bis C₈-alkylacrylates oder deren Mischungen und

c₂) Acrylnitril, C₁- bis C₈-Alkylacrylnitril oder deren Mischungen,

D) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polyhydroxyethers aus mindestens einem aliphatischen oder aromatischen Diol mit Epihalogenhydrin,

E) 0 bis 25 Gew.-% mindestens einer halogenfreien Phosphorverbindung und

F) 0 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffe.

2. Formmassen nach Anspruch 1, in denen die Komponente A eine Mischung aus

a₁) 0 bis 95 Gew.-% mindestens eines Polycarbonates mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w) im Bereich von 10 000 bis 60 000 g/mol und

a₂) 5 bis 100 Gew.-% mindestens eines Polycarbonates mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w) im Bereich von 10 000 bis 60 000 g/mol aus Extrusionsabfällen ist.

3. Formmassen nach Anspruch 1 oder 2, in denen die Komponente B mindestens ein Pfropfcopolymerisat, aufgebaut aus

b₁) 40 bis 80 Gew.-% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur von unter 10°C und

b₂) 20 bis 60 Gew.-% einer Pfropfaufgabe aus

b₂₁) 50 bis 95 Gew.-% einer vinylaromatischen Verbindung der allgemeinen Formel I, C₁- bis C₈-Alkylacrylat oder C₁- bis C₈-Alkyl-C₁- bis C₈-alkylacrylat oder deren Mischungen und

b₂₂) 5 bis 50 Gew.-% Acrylnitril, C₁- bis C₈-Alkylacrylnitril, C₁- bis C₈-Alkyl-C₁- bis C₈-alkylacrylat oder deren Mischungen

ist.

4. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, in denen die Komponente D ein Polykondensat aus 2,2-Di(-4-hydroxyphenyl)propan und Epichlorhydrin ist.

5. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, in denen die Komponente E Triphenylphosphat, Resorcinoldiphosphat oder Hydrochinondiphosphat ist.

6. Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, enthaltend

von 7,5 bis 94,9 Gew.-% der Komponente A,

von 2,5 bis 89,9 Gew.-% der Komponente B,

von 2,5 bis 89,9 Gew.-% der Komponente C,

von 0,1 bis 0,9 Gew.-% der Komponente D,

von 0 bis 20 Gew.-% der Komponente E und

von 0 bis 40 Gew.-% der Komponente F.

7. Verwendung der Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Formkörpern, Folien oder Fasern.

8. Formkörper, Folien oder Fasern, enthaltend Formmassen nach einem der Ansprüche 1 bis 6.

9. Verwendung von Polyhydroxyethern aus mindestens einem aliphatischen oder aromatischen Diol und Epihalogenhydrin als Hilfsstoff in Flammschutzmitteln auf der Basis halogenfreier Phosphorverbindungen.

10. Flammschutzmittel enthaltend 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polyhydroxyethers aus mindestens einem aliphatischen oder aromatischen Diol und Epihalogenhydrin und 90 bis 99,99 Gew.-% mindestens einer halogenfreien Phosphorverbindung.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 780 438 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
13.01.1999 Patentblatt 1999/02

(51) Int. Cl.⁶: C08L 69/00, C08L 51/04,
C08L 25/12, C08K 5/521

(43) Veröffentlichungstag A2:
25.06.1997 Patentblatt 1997/26

(21) Anmeldenummer: 96119758.9

(22) Anmeldetag: 10.12.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: 21.12.1995 DE 19547884

(71) Anmelder:
BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)

(72) Erfinder:
• Weber, Martin, Dr.
67487 Malkammer (DE)

• Weiss, Robert, Dr.
67281 Kirchheim (DE)
• Güntherberg, Norbert, Dr.
67346 Speyer (DE)
• Massonne, Klemens, Dr.
67368 Westheim (DE)
• Seibring, Joachim, Dr.
67251 Freinsheim (DE)
• Zimmer, Guenther, Dr.
55129 Mainz (DE)

(54) Formmassen auf der Basis von Polycarbonaten

(57) Formmassen, enthaltend

c₂) Acrylnitril, C₁- bis C₈-Alkylacrylnitril oder deren Mischungen,

A) 5 bis 97,9 Gew.-% mindestens eines Polycarbonates mit einem Molekulargewicht (Gewichtsmittelwert M_w) im Bereich von 10 000 bis 64 000 g/mol,

D) 0,01 bis 10 Gew.-% mindestens eines Polyhydroxyethers aus mindestens einem aliphatischen oder aromatischen Diol mit Epihalogenhydrin,

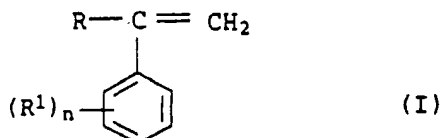
B) 1 bis 93,9 Gew.-% mindestens eines Ppropcopolymerisates,

E) 1 bis 25 Gew.-% mindestens einer halogenfreien Phosphorverbindung und

C) 1 bis 93,9 Gew.-% mindestens eines Copolymerisates aus

F) 0 bis 50 Gew.-% Zusatzstoffe.

c₁) mindestens einer vinylaromatischen Verbindung der allgemeinen Formel I



worin R ein Wasserstoffatom oder einen C₁- bis C₈-Alkylrest, R¹ einen C₁- bis C₈-Alkylrest und n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet, eines C₁- bis C₈-Alkylacrylates, eines C₁- bis C₈-Alkyl-C₁- bis C₈-alkylacrylates oder deren Mischungen und

EP 0 780 438 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 96 11 9758

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 090 404 A (UNION CARBIDE CORP) 5. Oktober 1983 ---	1-10	C08L69/00 C08L51/04 C08L25/12 C08K5/521
A	EP 0 572 919 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 8. Dezember 1993 ---	1-10	
A	EP 0 439 138 A (MITSUBISHI PETROCHEMICAL CO) 31. Juli 1991 ---	1-10	
A	EP 0 140 037 A (BAYER AG) 8. Mai 1985 ---	1-10	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 91, no. 12, 17. September 1979 Columbus, Ohio, US; abstract no. 92531, RANDELL, DONALD RICHARD ET AL.: "Crosslinked epoxide resin compositions having flame-retardant properties" XP002083918 * Zusammenfassung * & ZA 7 802 445 A (CIBA-GEIGY) 15. März 1979 ---	10	
D,A	EP 0 483 917 A (DSM NV) 6. Mai 1992 -----	1-10	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	11. November 1998	Andriollo, G	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)